

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217466

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

C08L 21/02
D21B 1/16

(21)Application number : 10-021170

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 02.02.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI SHUJI

(54) PRODUCTION OF REINFORCED RUBBER BY USING WASTE PAPER AND
RUBBER COMPOSITION PREPARED BY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively utilize waste paper and thereby obtain a reinforced rubber excellent in rupture properties by dissociating waste paper in advance in an aq. alkali soln., mixing the soln. with a rubber latex, and coagulating the latex.

SOLUTION: Waste paper, pref. waste newspaper, is dissociated in advance in an aq. alkali soln. (e.g. a 5% aq. NaOH soln.), pref. at a pH of 9-10, e.g. with a pulper and then is mixed into a rubber latex, which is coagulated with an acid (e.g. hydrochloric acid) to give a reinforced rubber. The content of waste paper in the reinforced rubber is pref. 1-40 wt. % of the solid content of the latex. A natural rubber latex, an SBR latex, an NBR latex, a CR latex, a hydrogenated NBR latex, and a chlorosulfonated polyethylene latex are listed as the above-mentioned rubber latex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-217466

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 21/02

C 0 8 L 21/02

D 2 1 B 1/16

D 2 1 B 1/16

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-21170

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月2日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 36 番 11 号

(72) 発明者 ▲高▼橋 修二

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株

式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 古紙を利用した強化ゴムの製造方法およびそれを用いたゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 ゴムの強化に役立つ、古紙の有効利用に関する。

【解決手段】 古紙を予めアルカリ水溶液中で離解状態として、これをゴムラテックスに混合後ゴムを凝固させることにより、古紙で強化したゴムを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 古紙を予めアルカリ水溶液中で離解状態とし、それをゴムラテックスに混合後、ゴムを凝固させることを特徴とする古紙で強化したゴムの製造方法。

【請求項2】 前記強化ゴムの古紙の固形分割率が、ゴムラテックスの固形分100重量部に対して1~40重量部であることを特徴とする請求項1に記載の古紙で強化したゴムの製造方法。

【請求項3】 前記古紙が新聞紙であることを特徴とする請求項1または2に記載の古紙で強化したゴムの製造方法。

【請求項4】 少なくとも前記請求項1~3に記載のいずれかの製造方法で製造された古紙で強化したゴムを配合してなるゴム組成物。

【請求項5】 前記請求項4のゴム組成物を用いたゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、古紙をゴム強化に利用した強化ゴムの製造方法、およびそのゴム組成物、ゴム製品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ゴム、エラストマーの強化方法として有機繊維や無機繊維を短く切断したものをゴムに混合する方法が知られている。短繊維を配合することでゴムの弾性率や引き裂き性などが向上し、タイヤやベルト、ホース等のゴム製品におけるゴム使用量が削減でき、省資源や軽量化に効果的である。しかしながら、これらに使用される繊維材料は、短繊維強化用として新たに紡糸した繊維を繊維メーカーで切断されたものが通常用いられており、経済的に高いものになってしまう。また、強化材として紙等を利用したものも、例えば、特開昭62-104851号公報、米国特許第3,697,364号、同第3,709,845号明細書および特開昭52-84243号公報等に開示され、知られている。しかしながら、これらの紙原料は古紙を原料とするものではなく、また、ゴム中へのセルロース繊維の分散も未だ満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、強化ゴムに用いる補強材を、環境保護・省資源の立場から廃棄物である古紙を有効に活用し、これをゴムの強化に有効に活用することを目的としている。また、本発明では、従来のように予め繊維を切断したりフィブリル化したものをゴムの補強材として用いたり、あるいは単にゴムに対して古紙を裁断混合して利用するものに比して、破壊特性の向上のみならずその特性の変動も小さいような古紙で強化したゴム組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、古紙を

予めアルカリ水溶液中で離解状態とし、それをゴムラテックスに混合後、ゴムを凝固させた古紙で強化したゴムの製造方法が提供される。

【0005】また、本発明によれば、前記強化ゴムの古紙の固形分割率が、ゴムラテックスの固形分100重量部に対して1~40重量部であること、そして前記古紙が新聞紙であることを特徴とする古紙で強化したゴムの製造方法が提供される。

【0006】更に、本発明によれば、前記方法で製造される古紙で強化したゴムを配合してなるゴム組成物、およびそれを用いたゴム製品が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、一般に古紙を再生する過程で古紙をアルカリ水溶液下でバルバーにより離解すること、一方では、多くの原料ゴムは乳化重合から製造され、得られたpHがアルカリのゴムラテックスを凝固させて製造されることの事実に着目してなされたものである。そこで、本発明では、先ず古紙をアルカリ水溶液中（酸性水溶液では、これをゴムラテックス中に添加すると直ちに凝固して分散しない、また、水では、紙の離解が悪く同様に分散性が低下する。）で分散させ、次いでこの分散水溶液をゴムラテックス中に混合し、酸或いは金属塩などでゴムを凝固した後、水洗し強化ゴムを得ることを特徴としている。また、このようにして得られた古紙強化ゴムに他の慣用の添加剤を混入してゴム組成物とし、それをタイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品へ適用することを特徴とする。

【0008】本発明における補強材としての古紙には、古新聞紙、古コピー紙、古ダンボール紙などが使用されるが、このうち古新聞紙が最もバラツキが小さく好ましい。また、これをアルカリ水溶液下でバルバーにより離解する際のpH条件は、pH9~10で実施することが好ましい。この古紙のゴムに対する配合割合は、ゴム100重量部に対して0.5~60重量部とするのが好ましく、より好ましくは、1~40である。

【0009】また、本発明の強化ゴムの製造に用いられるゴムラテックスとしては、本発明のゴム組成物が使用される最終用途との関係で任意のものが選定使用されるが、典型的には、天然ゴムラテックス、SBRラテックス、NBRラテックス、CRラテックス、水素化NBRラテックスおよびクロロスルホン化ポリエチレンラテックス等が挙げられる。そして、前記ゴムラテックス中に前記古紙の分散液を混合した後、適宜の酸或いは金属塩を所定量添加してゴムを凝固させるが、この場合に使用する酸或いは金属塩には、塩酸、酢酸、硫酸、ギ酸、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸アルミニウムなどが用いられる。その使用量は、前記ゴムラテックスの安定性によって異なり適宜調整すればよい。

【0010】また、得られた古紙強化ゴムには、慣用の添加剤を混入してゴム組成物となし、更に最終用途でのタイヤ、ベルト、ホースなどの所定製品のゴム材に使用されるが、前記添加剤としては、かかるゴム材に他の未強化ゴムポリマーや一般に用いられる充填剤（炭酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ等）、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤、軟化剤、可塑剤、加工助剤、顔料、染料、老化防止剤等が適宜配合、使用される。

【0011】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではないことは言うまでもない。

【0012】実施例1、比較例1～2、従来例1

実施例1

古新聞紙を約5mm角に裁断したもの5gを5%のNaOH水溶液50gに加え、一昼夜放置した後にスターラーで攪拌した。これに60%固形分の天然ゴムラテックス167g（固形分として100g）を混合した。これに5%の塩酸を100g添加しゴムを凝固させた。凝固させたゴムを水洗し、風乾した。このゴムに亜鉛華5.0g、ステアリン酸2.0g、イオウ2.8gおよびDM（ジベンゾチアジルスルフィド）1.0gを加えて加硫し、ゴムの破壊特性を調べた。

【0013】比較例1

天然ゴムラテックス167gに5%塩酸100gを加えてゴムを凝固させた。このゴムを水洗し、風乾した。このゴムに実施例1と同じ配合剤を加えて加硫し、ゴムの破壊特性を調べた。

【0014】比較例2

天然ゴムラテックス167gに5%塩酸100gを加えてゴムを凝固し、このゴムを水洗し、風乾した。このゴ

ムに古新聞紙を約5mm角に裁断したものと実施例1と同じ配合剤とを加えて混合し、加硫後の破壊特性を調べた。

【0015】従来例1

米国特許第3,697,364号明細書に記載の方法に従って、古新聞紙を約5mm角に裁断したもの5gを50gの水に加え、一昼夜放置した後にスターラーで攪拌した。これに60%固形分の天然ゴムラテックス3.3g（固形分として2g；新聞紙100重量部に対してゴム40重量部の割合）を混合した。これを60℃に加熱し、高速攪拌した。天然ゴムの凝集は完全ではなかったので、金網にて濾過し、これを水洗し、風乾し、重量を測定した。重量は、6.3g（ゴム分1.3g）であった。これを、実施例1と同様に、天然ゴムラテックスを凝固させたもの98.7gと実施例1と同じ配合剤を合わせて混合し、加硫した後に破壊特性を測定した。以上のゴムの引張り特性（引張強さ、破断伸び）および破壊特性（100%モジュラスについて以下の表1にまとめて示す。

【0016】なお、表中の引張強さ（MPa）、破断伸び（%）および100%モジュラス（MPa）は、次の試験法により測定したものであり、また、それらの変動係数（CV）は、 $n=5$ 回測定し、 $(\sigma/5 \text{ 回の平均値}) \times 100\%$ の式により求めた。

引張強さ（MPa）、破断伸び（%）、100%モジュラス（MPa）の試験法

JIS K 6301-1995（加硫ゴム物理試験方法3項）に準拠。但し、試験結果は、上述のように $n=5$ 回の測定値の算術平均値と σ を求めた。

【0017】

【表1】

表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	従来例 1
引張強さ (MPa)	17.1	21.1	8.1	14.8
変動係数 (CV)	15	13	27	23
破断伸び (%)	630	>650 *	560	595
変動係数 (CV)	4.4	--	9.5	10.3
100%モジュラス (MPa)	1.56	0.72	1.00	1.20
変動係数 (CV)	3.2	3.6	8.9	6.2

* これ以上測定できず

【0018】表1の結果により、本発明の実施例1による古紙補強ゴムは、明らかにゴムのモジュラスが大幅に向上する。また、比較例1および2や古紙を裁断し水中に分散したものを混合した従来例1のものに比して、破壊特性の向上だけでなくそれら特性の変動も小さくなることがわかる。

【0019】実施例2～4

これらの実施例では、本発明におけるゴム（天然ゴム）固形分に対する古紙（古新聞紙）の割合を変化させた古紙強化ゴムを用いた場合の結果を以下の表2に示す。なお、こゝでは、ゴム組成物中の古紙の割合が、ゴム100重量部に対して古紙5重量部となるように調整した。即ち、所定の古紙/ゴム割合となるように実施例1に従って製造した古紙強化ゴムを、最終的にゴム/古紙割合

が100/5となるようにゴムで希釈し、実施例1と同じ配合剤を加えて混合した。実施例1と同様に引張特性を測定し、そのバラツキ(変動係数)で評価した。

【0020】

【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
古紙/ゴム比率	5/100	25/100	40/100	50/100
引張強さ変動係数(CV)	15	16	19	25
破断伸び変動係数(CV)	4.4	6.3	8.3	11.0
100%モジュラス変動係数(CV)	3.2	3.9	4.6	5.6

【0021】表2の結果により、古紙/ゴム比率が40重量部を超えると、引張り特性のバラツキが大きくなることがわかる。

【0022】実施例5～6

これらの実施例では、古紙として古新聞紙、古コピー用紙および古ダンボール紙を用いた場合について示した。

古コピー用紙および古ダンボール紙による古紙強化ゴムは、実施例1と同様に作製した。結果は、引張特性のバラツキ(変動係数)で評価し、以下の表3に示す。

【0023】

【表3】

表 3

	実施例1	実施例5	実施例6
古紙の種類	古新聞紙	古コピー紙	古ダンボール紙
引張強さ変動係数(CV)	15	21	24
破断伸び変動係数(CV)	4.4	8.9	12.2
100%モジュラス変動係数(CV)	3.2	5.3	7.4

【0024】表3の結果より、古紙として古新聞紙の場合が最もバラツキが小さい。これは、アルカリ水溶液中での離解性の差がゴム中での分散性に影響を与えた結果と考えられる。

【0025】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明では、強化

ゴムに用いる補強材として、環境保護・省資源の立場から廃棄物である古紙の有効活用を図り、これを用いて破壊特性に優れた強化ゴムを提供することができる。したがって、この強化ゴムは、タイヤやベルト、ホース等のゴム製品に有効に活用しうるものである。